

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81475 A1

(51) 国際特許分類: C08L 83/05, G02B
1/04, 5/30, G02F 1/1343, G02B 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03429

(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 20 日 (20.04.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-120421 2000 年 4 月 21 日 (21.04.2000) JP
特願2000-190950 2000 年 6 月 26 日 (26.06.2000) JP
特願2000-207695 2000 年 7 月 10 日 (10.07.2000) JP
特願2000-207696 2000 年 7 月 10 日 (10.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];
〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津村 孝

(TSUMURA, Manabu) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府摂津市島飼西五丁目2-23 浩然寮A101 Osaka (JP). 大内克哉 (OUCHI, Katsuya) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府摂津市島飼西五丁目5-35-505 Osaka (JP). 横山和紀 (YOKOYAMA, Kazunori) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府摂津市島飼西五丁目5-35-506 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山本秀策 (YAMAMOTO, Shusaku); 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2-27 クリスタルタワー15階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, OPTICAL MATERIAL, LIQUID-CRYSTAL DISPLAY, TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、光学材料用組成物、光学材料、液晶表示装置、透明導電性フィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: A curable composition which comprises the following components: (A) an aliphatic organic compound having, per molecule, at least two carbon-carbon double bonds reactive with an SiH group, (B) a compound having at least two SiH groups per molecule, and (C) a hydrosilylation catalyst. This curable composition is mixed beforehand to react the SiH-reactive carbon-carbon double bonds in the composition with part or all of the SiH groups to cure the composition, whereby an optical material can be obtained. Thus, a curable composition and an optical material having high heat resistance, low birefringence, a low photoelastic efficient, high optical transparency, and toughness can be provided. Also provided are a process for producing the material and a liquid-crystal display employing the optical material.

[続葉有]

WO 01/81475 A1



(57) 要約:

(A) 成分として、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物、(B) 成分として、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、および(C) 成分として、ヒドロシリル化触媒、を含有する硬化性組成物。この硬化性組成物をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させて光学用材料とし得る。高い耐熱性を有し、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する硬化性組成物、光学用材料、その製造方法、およびそれを用いた液晶表示装置を提供し得る。

明 細 書

硬化性組成物、光学材料用組成物、光学材料、液晶表示装置、 透明導電性フィルムおよびその製造方法

技術分野

本発明は硬化性組成物に関し、詳しくは、高い耐熱性を有し、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する光学材料が得られる硬化性組成物に関する。

本発明の硬化性組成物を用いて各種の光学材料、例えば、液晶表示装置に使用する部材；携帯情報端末、カーナビゲーションなどの入力デバイスとして好適に使用される透明導電性フィルム；軽量薄型化の要求の強い携帯電話、携帯情報端末、パーソナルコンピュータなどのディスプレイとして好適に使用されるプラスチックフィルム液晶表示装置が製造され得る。

背景技術

液晶表示装置用をはじめとする光学材料としては、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性の高い材料が使用される。また、液晶表示装置用等の材料の場合には、製造プロセス上使用する材料には高い耐熱性が必要である。こういった要求を満足する材料として従来ガラス等が使用されてきた。

液晶表示装置用をはじめとする光学材料は、一般に薄いフィルム状あるいは細いチューブやロッド状で使用されるが、近年の市場要求に従い、より薄いフィルム状、あるいはより細いチューブまたはロッド状での使用が必要になってきている。しかし、従来使用されてきたガラスは強度的に脆い性質を有しているため、使用範囲に限界が生じてきている。

強靱性のある材料としては高分子材料があるが、例えば熱可塑性樹脂の場合は、一般に高い耐熱性を発現させるために芳香族骨格をその分子内に導入すると、複屈折率が高くなり光弾性係数が大きくなるため、高い耐熱性と光学的性能の両立が困難である。また熱硬化性樹脂の場合は、従来知られている熱硬化性樹脂は一般に着色しており、光学材料用途には向かない。さらに、一般に極性を有してお

り光学的性能発現にも不利である。

(硬化性組成物を透明導電性フィルムに使用する場合)

透明導電性フィルムは、透明であり、且つ導電性を有するプラスチックフィルムであり、光と電気が関与する技術分野において利用される機能性フィルムである。そして、最近のエレクトロニクス化の進展に伴い、透明導電性フィルムが用いられる部品、機器の軽量化、小型化、低コスト化、デザインの自由度、高性能化が求められており、従来用途、新規用途ともに、透明導電性フィルムにもさらなる高機能化が求められている。

透明導電性フィルムには、高光線透過率が求められるが、液晶表示や、光記録などの用途においては複屈折などの光学特性も重要視される。従来、透明導電性フィルムとしてはポリエステル（以下、PETと略称する）フィルムやポリカーボネート（以下、PCと略称する）フィルムを基材とし、金属薄膜やITOなどの半導体薄膜を表面に形成されたものが知られる。

PETフィルムを基材とした透明導電性フィルムについては、PETフィルムが製造中の延伸操作により分子配向したものとなるため、光学異方性が大きくなり、複屈折が劣る。また、PCフィルムを基材とした透明導電性フィルムに関しては、PCが分子内にベンゼン環のような分極率の大きい基を持つため、大きな分極率異方性を示し、複屈折を生じやすい。

このように、従来の透明導電性フィルムは、それぞれ長所と短所を有するのが実情であり、近年の高度化、複雑化した要求を必ずしも満足させるべきものとは言い難い。

(硬化性組成物を液晶表示装置の構成材料に使用する場合)

近年、液晶表示装置は、より薄膜化、より軽量化、より大型化、任意の形状化、曲面表示対応等の高度な要求がある。特に携帯電話や電子手帳やペン入力機器等の身につけて携帯する機器の利用の拡大につれて、従来のガラス基板に代わってプラスチックを基板とする液晶表示パネルが検討され、一部で実用化され始めた。たとえば、光学異方性のないポリエーテルスルホン（以下、PESと略称する）、ポリカーボネート（PC）フィルム基板がある。

プラスチックフィルム基板としては、光学異方性がないか配慮できること、耐

熱性、耐溶剤性、ガスバリア性、表面平坦性、寸法安定性、透光性を備えていることなどの要求項目を満たす必要がある。上述のPESは0.1mm厚み以上に形成すると基板のリターデーションが増大する。基板のリターデーションが増大すると液晶表示装置全体としてのリターデーションも増大し色付き現象などが生じ、液晶表示装置の表示品位に悪影響を及ぼす。また、PESは耐熱性が最大150℃のために、液晶表示装置の構成材料の低温焼成化が必要となる。また、上述のPCも0.1mm厚み以上に形成すると基板のリターデーションが増大し、PESと同様の問題が生じる。

発明の開示

かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物を必須成分として含有する硬化性組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の硬化性組成物は、(A)成分として、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物、(B)成分として、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、および(C)成分として、ヒドロシリル化触媒、を含有する。

一実施態様において、上記(A)成分に含まれる炭素-炭素二重結合が、ビニル基又はアリル基である。

一実施態様において、上記(A)成分が、1,2-ポリブタジエン、水添ビスフェノールAジアリルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンまたは1,2,4-トリビニルシクロヘキサンである。

本発明の光学材料用組成物は、上記硬化性組成物が用いられる。

一実施態様において、上記光学材料が液晶用フィルムである。

一実施態様において、上記光学材料が液晶用プラスチックセルである。

本発明の光学材料は、上記硬化性組成物を混合し、上記(A)成分に含まれる炭素-炭素二重結合と、上記(B)成分に含まれるSiH基の一部または全部を

反応させることによって硬化させてなる。

本発明の光学材料の製造方法は、上記硬化性組成物を混合する工程、および上記（A）成分に含まれる炭素-炭素二重結合と、上記（B）成分に含まれるSi-H基の一部または全部を反応させる工程、を包含する。

本発明の液晶表示装置は、上記光学材料が用いられる。

本発明の透明導電性フィルムは、上記硬化性組成物を硬化することによって得られた硬化物からなる透明性フィルムと、該透明性フィルムの少なくとも一つの表面に設けられた透明導電層と、を有する。

本発明の透明導電性フィルムの製造方法は、上記透明導電性フィルムを、成型型によって作製することを包含する。

一実施態様において、上記成型型が表面が研磨されたガラス製である。

一実施態様において、上記成型型が硬質ステンレス製研磨板である。

一実施態様において、透明導電性フィルムを溶液流延法によって作製する工程を包含する。

本発明のプラスチックフィルム液晶表示装置は、一対のプラスチックフィルム基板間に液晶層を介在したプラスチックフィルム液晶表示装置において、上記基板の一方又は両方が、上記硬化性組成物を硬化することによって得られる。

一実施態様において、上記液晶層がスーパーツイステッドネマティック型である。

一実施態様において、液晶表示装置に使用する上記基板を成型型によって作製する。

一実施態様において、上記成型型が研磨ガラス製である。

一実施態様において、上記成型型が硬質ステンレス製研磨板である。

一実施態様において、上記液晶表示装置に使用されるプラスチックフィルム基板を、流延法によって作製する工程を包含する。

本発明の組成物から製造した材料は、複屈折率が低く、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する光学材料用に適した材料である。

本発明の組成物から製造した透明導電性フィルムは、リターデーションが低く、光学的透明性が高いためエレクトロニクス分野をはじめとする高度、且つ複雑な

特性の求められる用途に用いることができる。

本発明の組成物から製造したプラスチックフィルム液晶表示装置基板用材料は、リターデーションが低く、光学的透明性が高いためプラスチックフィルム液晶表示装置用基板材料として好適である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のプラスチックフィルム液晶表示装置基板用材料を用いて作製したプラスチックフィルム液晶表示装置の概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

まず、本発明における(A)成分について説明する。

(A)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系の有機化合物である。

(A)成分が有機系骨格を有する場合、その有機系骨格としては、その構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好ましい。有機系骨格として、例えば、ポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものを用いた場合には、ガス透過性が高くなり易く水蒸気あるいは酸素の透過に伴う液晶材料の劣化が発生したり、表面にコーティングする場合にコーティング材の接触角が大きくなりコーティング材がはじかれて薄膜コーティングができなくなる、いわゆる「はじき」の問題が発生する場合がある。

(A)成分において、その構造を骨格部分と、その骨格に共有結合によって(場合によっては2価以上の置換基を介して)結合していてかつSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基(アルケニル基)とに分けて表した場合、アルケニル基は分子内のどこに存在してもよい。

有機化合物である(A)成分の骨格としては、脂肪族系のものであれば特に限定はなく有機重合体骨格または有機単量体骨格を用いればよい。本明細書におい

て、脂肪族系とは芳香族系有機化合物を除く意味で使用し、従って、脂環式化合物を含めるものとする。

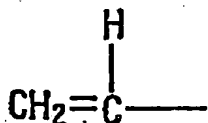
有機重合体骨格の例としては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、ポリイミド系の骨格を用いることができる。

また単量体骨格としては、例えば、脂肪族炭化水素系、脂環式系およびこれらの混合物が挙げられる。

(A) 成分のアルケニル基としてはS i H基と反応性を有するものであれば特に制限されないが、下記一般式 (I)

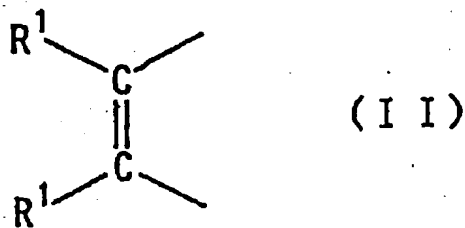


(式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。この場合、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。) で示されるアルケニル基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、



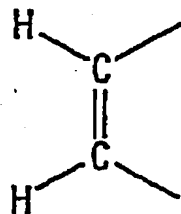
が特に好ましい。

(A) 成分のアルケニル基としては、下記一般式 (II)



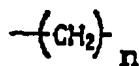
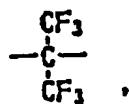
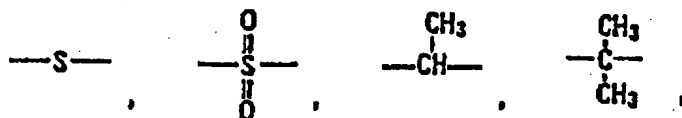
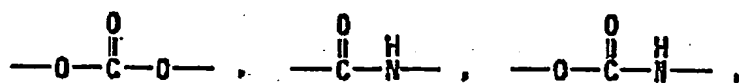
(式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。) で示されるアルケニル基が、

硬化物の耐熱性が高いという点からは好適である。また、原料の入手の容易さからは、

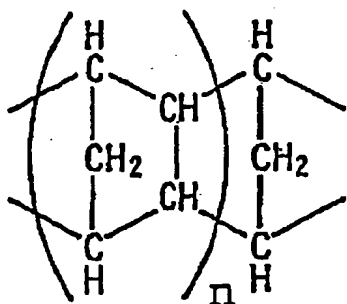


が特に好ましい。

アルケニル基は2価以上の置換基を介して(A)成分の骨格部分に共有結合していても良く、2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に制限はないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。この理由は、前記(A)成分の構成元素として、C、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好ましい理由と同じである。これらの置換基の例としては、



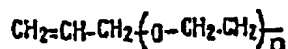
(nは1~10の数を表す。)



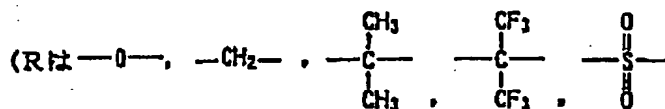
(n は0～4の数を表す。)

が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

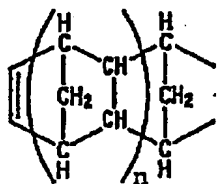
以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、



(n は5 $\geq n \geq 2$ を満足する数を表す。)



から選ばれる2価の基を表す。)



(n は0～4の数を表す。)

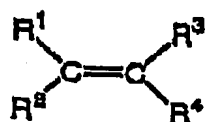
が挙げられる。

(A) 成分としては、上記のように骨格部分とアルケニル基とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体

例としては、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエンなどの脂肪族鎖状ポリエン化合物系；シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどの脂肪族環状ポリエン化合物系；ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセンなどの置換脂肪族環状オレフィン化合物系、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンなどの脂環式系などが挙げられる。

これらの（A）成分のうち、デカジエンなどの、 α 、 ω -ジエン系化合物の場合は、硬化物が脆く、力学特性に劣り易くなるので好ましくない。

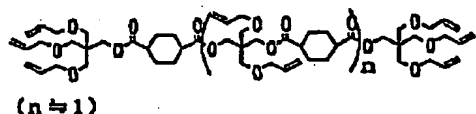
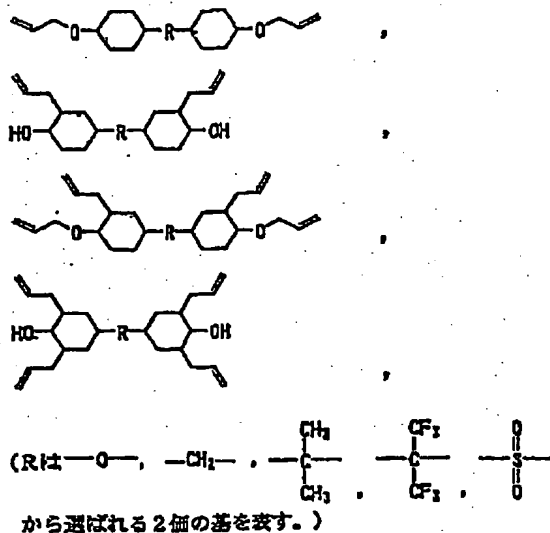
また、（A）成分としては、内部オレフィン構造を含まないものが好ましい。内部オレフィン構造を含む場合には、内部オレフィン構造がヒドロシリル化硬化反応後にも未反応で残り易く、このために耐光劣化性が低くなりやすい。この場合、内部オレフィン構造とは、



において、 R^1 、 R^2 のいずれか一方あるいは両方が水素原子ではない置換基であり、かつ R^3 、 R^4 のいずれか一方あるいは両方が水素原子ではない置換基である構造をいう。

上記した（A）成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を（A）成分1gあたり0.001mol以上含有するものであればよいが、さらに、1gあたり0.005mol以上含有するものが好ましく、0.008mol以上含有するものが特に好ましい。具体的な例としては、ブタジエン、イソプレン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、デカジエン、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、およびそれらのオリゴマー、1,2-ポリブタジエン（1,2比率10～100%のもの、好ましくは1,2比率50～100%のも

の) 、



などが挙げられる。

(A) 成分に含まれている、S i H基と反応性を有する炭素—炭素二重結合の数は、1分子当たり少なくとも2個あればよいが、耐熱性をより向上し得るといふ観点から、2を超えることが好ましく、3個以上であることがより好ましく、4個以上であることが特に好ましい。(A) 成分に含まれている、S i H基と反応性を有する炭素—炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合、

(B) 成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

(A) 成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、50~100,000の任意のものが好適に使用できる。分子量が100,000を超えると、一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、アルケニル基とS i H基との反応による架橋の効

果が発現し難い。

さらに (B) 成分との反応性を高めるために、(A) 成分の有機化合物中の、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合のうちの少なくとも1個はビニル基であることが好ましく、少なくとも2個がビニル基であることがさらに好ましい。

また、(B) 成分との反応性をさらに高めるために、(A) 成分の有機化合物中の、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合のうちの少なくとも1個はアリル基であることが好ましく、少なくとも2個がアリル基であることがさらに好ましい。

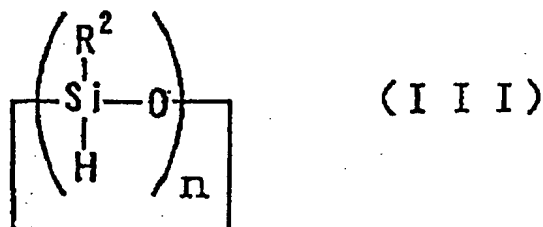
また、その工業的入手性の容易さから、好ましい (A) 成分の具体例として、1,2-ポリブタジエン、水添ビスフェノールAジアリルエーテル、4-ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエンまたは1,2,4-トリビニルシクロヘキサンを挙げることができる。

((B) 成分)

次に、(B) 成分である1分子中に少なくとも2個のS i H基を有するケイ素化合物について説明する。

本発明に使用できるS i H基を有する化合物については特に制限がなく、例えば国際公開WO 96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のS i H基を有するものなどが使用できる。

これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のS i H基を有する鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサンが好ましく、(A) 成分との相溶性が良いという観点から、さらに、下記一般式 (I I I)



(式中、R²は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。) で表

される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(III)で表される化合物中の置換基R¹としては、工業的な入手性が高いという観点から、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。

また、上記(A)成分と良好な相溶性を有するためには、(B)成分は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する鎖状及び/又は環状ポリオルガノシロキサン(以降(D)成分という)と、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物(以降(E)成分という)との反応物であることが好ましい。この場合、過剰量の(D)成分と比較的少量の(E)成分とのヒドロシリル化反応により、SiH基を有する化合物((B)成分)が得られる。

(B)成分の(A)成分に対する相溶性が高くし得るという観点からは、(E)成分の好ましい具体例として、ノボラックフェノールのアリルエーテルおよびビスフェノールAジアリルエーテル、2,2'-ジアリルビスフェノールA、ジアリルフタレート、フタル酸のビス(2-アリルオキシエチル)エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、などが挙げられる。(E)成分の有機化合物は、単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

上記したような各種(B)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、一般に上記(A)成分中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数のモル数(X)と、上記(B)成分中のSiH基の数のモル数(Y)との比が、 $2 \geq Y/X \geq 0.5$ であることが好ましく、 $Y/X > 2$ 、あるいは $0.5 > Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、十分な強度が得られない場合があり、耐熱性も低くなりうる。

(ヒドロシリル化触媒)

次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、ア

ルデヒド、ケトンなどとの錯体、白金-オレフィン錯体（例えば、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ ）、白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、 $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_2$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_2$ ）、白金-ホスフィン錯体（例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ ）、白金-ホスファイト錯体（例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$ ）（式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。）、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット（Karstedt）触媒、また、アシュビー（Ashby）の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー（Lamoreaux）の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒が挙げられる。さらに、モディック（Modic）の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 などが挙げられる。

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体などが好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ モルの範囲である。

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィンなどのリン系化合物、ジメチルマレエートなどの1,2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブテンなどのアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄などの硫黄系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、 $10^{-2} \sim 10^2$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10$ モルの範囲である。

(添加剤等)

さらに本発明の硬化性組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。

硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化化物などが挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類などが例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフォン類、トリオルガノフォスファイト類などが例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイドなどが例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1～3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジンなどが例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズなどが例示される。有機過酸化化物としては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルなどが例示される。

これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブテンが好ましい。

貯蔵安定性改良剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒1molに対し、 10^{-4} ～ 10^3 モルの範囲が好ましく、より好ましくは1～50モルの範囲である。

本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点から、組成物を硬化させて得られる硬化物のT_gが50℃以上となるものが好ましく、100℃以上となるものがさらに好ましく、150℃以上となるものが特に好ましい。

本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、

水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂などが例示されるがこれに限定されるものではない。

本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

(硬化性組成物の混合および成形方法)

本発明の硬化性組成物は、あらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させて光学材料とすることができる。

組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)各成分それぞれの必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や、

(1分子中に反応性の比較的高い官能基と比較的低い官能基が混在する化合物を用いた場合には) 各々の官能基の反応性の差を利用することにより組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形などの処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

換言すれば、混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(A)成分に(C)成分を混合したものと、(B)成分を混合する方法が好ましい。

(A)成分と(B)成分との混合物に(C)成分を混合する方法であると反応の制御が困難なことがある。(B)成分に(C)成分を混合したものに、(A)成

分を混合する方法をとる場合は、(C)成分の存在下(B)成分が水分と反応性を有するため、貯蔵中などに変質することもある。

硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

反応温度としては種々設定できるが、例えば30～300℃の温度が適用でき、100～250℃がより好ましく、150～200℃がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

反応時間も種々設定できる。

反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。

硬化させて得られる光学材料の形状も用途に応じて種々とおりうるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状などの形状とすることができる。

成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法などの成形方法を適用することができる。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもで

きる。

溶液流延法においては、本発明の組成物をそのままフィルムなどに成形することも可能であるが、該組成物を有機溶剤に溶解してワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる反応性(A)成分1gに対し、0.001~10 mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5 mLの範囲で用いるのがさらに好ましく、1~3 mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化などの溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラックなどの問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

(用途)

本発明の組成物は、あらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させて光学材料とすることができる。

本発明の硬化性組成物は、光学材料用組成物として用いることができる。ここで言う光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。

より具体的には、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP(プラズマディスプレイ)の封止剤、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またLED表示装置に使用されるLED素子のモールド材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接

着剤、またプラズマアドレス液晶（PALC）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。

光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤などである。

光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止剤、接着剤、フィルムなどである。

光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止剤、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルルール、封止剤、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LED素子の封止剤、接着剤などである。光電子集積回路（OEIC）周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などである。

光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。

半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィ用のレジスト材料である。

自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動

車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートである。

建築分野では、内装・加工用材料、電気カパー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリソグラフィック素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤などである。

(硬化性組成物を液晶表示装置に用いる場合の詳細)

上記光学材料を用いて液晶表示装置を製造することができる。

この場合、光学材料を液晶用プラスチックセル、偏光板、位相差板、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムとして使用し、通常の方法によって液晶表示装置を製造すればよい。

(光学材料として透明導電性フィルムに使用する場合の詳細)

本発明における透明導電性フィルムとは、上記(A)～(C)成分を必須成分として構成される硬化性組成物からなる透明フィルムの少なくとも一つの表面に透明導電層が設けられているフィルムであり、厚み・外観・形状等特に限定されるものではない。

本発明における透明導電性層は、透明性フィルムの少なくとも一つの表面に、金属薄膜、半導体薄膜、あるいは多層薄膜などの透明導電膜を被覆させることによって製造するものであり、全表面、片方の面等、特に限定されるものではない。

金属薄膜としては、ニッケル、チタン、クロム、銀、亜鉛、アルミニウム、銅、金、パラジウムなど、半導体薄膜としては、例えばスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素等を不純物として添加した酸化インジウム、酸化カドミウム、及び酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。特に、酸化スズを2～15重量%含有した酸化インジウム(ITO)の半導体薄膜が透明性、導電性に優れており、好ましく用いられる。誘電体/金属/誘電体にて構成される多層薄膜としては、酸化チタン/金/酸化チタンなどが例として挙げられる。

なお、透明導電層の厚みは5～200nmが好ましく、5nm未満では均一に膜を形成することが困難な場合があり、200nmを越えると透明性が低下したり、耐屈曲性が悪くなることがある。

また、これら透明導電膜を形成させる方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーディング法、イオンビームスパッタリング法などが挙げられる。

透明導電性フィルムの基材である透明性フィルムの製造方法としては、従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。

成型型の材質としては研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成型型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

本発明の透明導電性フィルムは、ガスバリアー性、耐傷つき性、耐薬品性等の機能を付与する目的にて、薄膜が塗工されたものであってもよい。

すなわち、各種の熱可塑性樹脂、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、シリル基などを有する熱硬化性樹脂、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基などを有する放射線硬化型樹脂、あるいはこれら樹脂の混合物に重合禁止剤、ワックス類、分散剤、顔料、溶剤、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、無機フィラー等を加えたものを、グラビアロールコーティング法、マイヤーバーコーティング法、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、エアナイフコーティング法、カレンダーコーティング法、スキーズコーティング法、キスコーティング法、ファンテンコーティング法、スプレーコーティング法、スピンコーティング法等の方法により塗工することができる。さらに、塗工後、必要に応じて放射線照射による硬化、または加熱による熱硬化を行わせて硬化薄膜層とすることができる。また、印刷を行う際にはグラビア方式、オフセット方式、フレキソ方式、シルクスクリーン方式などの方法を用いることができる。また、ガスシール性等を付与する目的から、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、亜鉛等を主成分と

する金属酸化物層を有してもよく、金属酸化物層は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法により形成される。

また、他のフィルムと積層化させることも可能である。積層化させる方法としては、公知公用のいかなる方法を用いてもよく、例えば、ヒートシール法、インパルスシール法、超音波接合法、高周波接合法などの熱接合法、押出ラミネート法、ホットメルトラミネート法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、無溶剤接着ラミネート法、サーマルラミネート法、共押出法等のラミネート加工方法などが挙げられる。積層化させるフィルムとしては、例えば、ポリエステル樹脂フィルム、ポリビニルアルコール樹脂フィルム、セルロース樹脂フィルム、ポリフッ化ビニル樹脂フィルム、ポリ塩化ビニリデン樹脂フィルム、ポリアクリロニトリル樹脂フィルム、ナイロン樹脂フィルム、ポリエチレン樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂フィルム、アセテート樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリレートフィルム等が挙げられる。

また、本発明の透明性フィルムの用途としては、以下のものが挙げられる。

表示装置分野：メンブレンスイッチ、液晶表示装置（位相差フィルム、偏光フィルム、プラスチック液晶セル）、エレクトロルミネッセンス、エレクトロクロミック、電気泳動表示、プラズマディスプレイパネル、フィールド・エミッションディスプレイ、バックライト用拡散フィルム、カラーフィルター、

記録分野：静電記録基板、OHP、第2原図、スライドフィルム、マイクロフィルム、X線フィルム、

光・磁気メモリー分野：サーモ・プラスチック・レコーディング、強誘電体メモリー、磁気テープ、IDカード、バーコード、

帯電防止分野：メータ類の窓、テレビのブラウン管、クリーンルーム窓、半導体包装材料、VTRテープ、フォトマスク用防塵フィルム、

電磁波遮蔽分野：計測器、医療機器、放射線検出器、IC部品、CRT、液晶表示装置、

光電変換素子分野：太陽電池の窓、光増幅器、光センサー、

熱線反射分野：窓（建築、自動車等）、白熱電球、調理オープンの窓、炉の覗き窓、選択透過膜、

面状発熱体分野：デフロスタ、航空機、自動車、冷凍庫、保育器、ゴーグル、医療機器、液晶表示装置、

電子部品・回路材料分野：コンデンサー、抵抗体、薄膜複合回路、リードレスLSIチップキャリアの実装、

電極分野：ペーパーバッテリー用電極、

光透過フィルター分野：紫外線カットフィルター、紫外線透過フィルター、紫外線透過可視光吸収フィルター、色分解フィルター、色温度変換フィルター、ニュートラルデンシティフィルター、コントラストフィルター、波長校正フィルター、干渉フィルター、赤外線透過フィルター、赤外線カットフィルター、熱線吸収フィルター、熱線反射フィルター、

ガス選択透過性膜分野：酸素／窒素分離膜、二酸化炭素分離膜、水素分離膜、

電気絶縁分野：絶縁粘着テープ、モーターのスロットライナ、変圧機の相間絶縁、

高分子センサー分野：光センサー、赤外線センサー、音波センサー、圧力センサー、

表面保護分野：液晶表示装置、CRT、家具、システムキッチン、自動車内外装、

その他分野：通電熱転写、プリンターリボン、電線ケーブルシールド、漏水防止フィルム。

(実施例)

以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1：ビスフェノールAジアリルエーテル(BPA-AE)の合成)

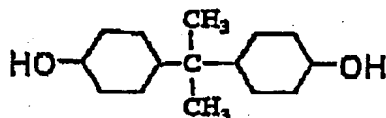
1Lの3つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに、ビスフェノールA 114g、炭酸カリウム 145g、アリルプロマイド 140g、アセトン 250mLを入れ、60℃で12時間攪拌した。上澄み液をとり、分液ロートで水酸化ナトリウム水溶液により洗浄し、その後水洗した。油層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去したところ、淡黄色の液体 126g が得られた。¹H-NMRにより、ビスフェノールAのOH基がアリルエーテル化したビスフェノールAジアリルエーテルであることがわかった。収率は82%であり純度は95%以上であった。

(合成例2：BPA-AE変性体の合成)

1 Lの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン150 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3 wt %含有）15.6 μ L、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン500 gを加えてオイルバス中で70℃に加温、攪拌した。合成例1で製造したビスフェノールAジアリルエーテル64 gをトルエン40 gで希釈して滴下漏斗から滴下した。同温で60分攪拌後放冷し、ベンゾチアゾール4.74 mgを添加した。未反応の1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去し、やや粘ちょうな液体を得た。¹H-NMRによりこのものは1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がビスフェノールAジアリルエーテルと反応したもの（部分反応物Aと称す）であることがわかった。

(合成例3：水添ビスフェノールAジアリルエーテル(HBPA-AE)の合成)

500 mLの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに下式



で表される水添ビスフェノールA（東京化成社製）6.49 g、50 wt %水酸化ナトリウム水溶液243 g、臭化テトラn-ブチルアンモニウム3.54 g、塩化アリル20.5 g、キシレン16.0 mLを入れ、窒素下で60℃で5時間、次いで70℃で4時間加熱攪拌した。分液ロートで油層を分離し、1 N塩酸50 mLで1回、水200 mLで4回洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した。60～70℃にてエバポレーターで溶媒を留去したところ、淡黄色の液体が得られた。¹H-NMRにより、水添ビスフェノールAのOH基がアリルエーテル化した水添ビスフェノールAジアリルエーテルであることがわかった。

(実施例1：PB/シロキサン)

1,2-ポリブタジエン（日本曹達社製B-1000）1.27 gと、1,3,5,7-

テトラメチルシクロテトラシロキサン 1.20 g と、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として 0.25 wt % 含有）10 μ L とを混合して本発明の組成物とした。

このものを直径 6.7 cm の軟膏缶に流延し、オープン中で 50℃ から 120℃ まで 5 時間かけて昇温し透明フィルムを得た。このものを 2 枚のガラス板にはさみ、窒素気流下（20 mL / 分）150℃ で 3 時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一透明であり、強靱性を有していた。

（実施例 2：PB / シロキサン）

1,2-ポリブタジエン（日本曹達社製 B-1000）5.08 g と、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 4.80 g と、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として 0.25 wt % 含有）40 μ L とを混合して本発明の組成物とした。

このものをすきま 2 mm 厚のガラスセルにポリイミドフィルムを離型フィルムとして用いて充填し、75℃ で 30 分、110℃ で 30 分、さらに 150℃ で 12 時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一かつ無色透明であった。

（実施例 3：PB+VCH / シロキサン）

1,2-ポリブタジエン（日本曹達社製 B-1000）1.27 g と 4-ビニルシクロヘキセン 1.08 g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 2.40 g と、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として 0.25 wt % 含有）20 μ L とを混合して本発明の組成物とした。

このものを直径 6.7 cm の軟膏缶に流延し、オープン中で 50℃ から 120℃ まで 5 時間かけて昇温し透明フィルムを得た。このものを 2 枚のガラス板にはさみ、窒素気流下（20 mL / 分）150℃ で 3 時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一透明であり、強靱性を有していた。

（実施例 4：TVC / BPA-AE 変性体）

1,2,4-トリビニルシクロヘキサン（デグサヒュルス社製）1.09 g と、合成例 2 で得られた BPA-AE 変性体 2.63 g と、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として 0.25 wt % 含有）20 μ L とを混合して本発明の組成物とした。このものを直径 6.7 cm の軟膏缶に流延し、オープン中で 5

0℃から120℃まで5時間かけて昇温し透明フィルムを得た。このものを2枚のガラス板にはさみ、窒素気流下(20mL/分)200℃で2時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一透明であり、強靱性を有していた。

(実施例5: VCH/BPA-AE変性体)

4-ビニルシクロヘキセン(東京化成社製)2.63gと、合成例2で得られたBPA-AE変性体2.63gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.3wt%含有)30.2μLとを混合して本発明の組成物とした。このものを直径6.7cmの軟膏缶に流延し、オープン中で50℃から120℃まで5時間かけて昇温し透明フィルムを得た。このものを2枚のガラス板にはさみ、窒素気流下(20mL/分)200℃で2時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一微黄色透明固体であり、強靱性を有していた。

(実施例6: PB/BPA-AE変性体)

1,2-ポリブタジエン(日本曹達社製B-1000)6.23gと、合成例2で得られたBPA-AE変性体14.0gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.15wt%含有)147μLとを混合して本発明の組成物とした。

この組成物を、約1torrの減圧下で1時間脱泡した後、PETフィルムを離型フィルムとして用い、パーコーターを用いて厚み0.2mmにてキャストした。窒素雰囲気中で、100℃で30分、引き続き120℃で15時間加熱硬化させた。目視で均一透明なフィルムが得られた。

(実施例7: TVC/BPA-AE変性体)

1,2,4-トリビニルシクロヘキサン(デグサヒュルス社製)6.23gと、合成例2で得られたBPA-AE変性体14.0gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.15wt%含有)147μLとを混合して本発明の組成物とした。

この組成物を、約1torrの減圧下で1時間脱泡した後、PETフィルムを離型フィルムとして用い、パーコーターを用いて厚み0.2mmにてキャストした。窒素雰囲気中で、100℃で30分、引き続き120℃で15時間加熱硬化させた。目視で均一透明なフィルムが得られた。

(実施例8：VCH／シロキサン)

4-ビニルシクロヘキセン（東京化成社製）7.0 gと、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン7.8 gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として0.5 wt%含有）10.0 μ Lとを混合して本発明の組成物とした。得られた材料は目視で均一かつ無職透明であった。

(実施例9：HBPA-AE／BPA-AE変性体)

合成例3で製造したHBPA-AE 1.2 gと、合成例2で製造したBPA-AE変性体（合成例2で示したようにBPA-AE変性体は本発明の（C）成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している）1.0 gとを混合して本発明の組成物とした。

このものを直径4.0 cmの軟膏缶に流延し、オープン中で50℃で2時間、80℃で4時間、120℃で1時間、150℃で19時間加熱硬化させた。得られた材料は目視で均一かつ微黄色透明であった。

(比較例1)

帝人化成（株）製ポリカーボネート樹脂C-1400（平均分子量37000）を用いてフィルム（厚み：100 μ m）を作製し光学特性を評価した。

(比較例2)

帝人化成（株）製ポリカーボネート樹脂C-1400（平均分子量37000）を用いてフィルム（厚み：3 mm）を作製し光学特性を評価した。

(測定例)

実施例1～3、比較例1、2で得られた試料について光学特性を評価した。

リターデーション：フィルムから20 mm×20 mmのサイズで試験片を切り出した。温度25℃、湿度50%において、オーク製作所製顕微偏光分光光度計（波長515 nm）を用いて各試験片について無荷重の場合の角位相を測定し、次式よりリターデーション値を求めた。

$$\text{リターデーション} = (\text{角位相} - 90) / 180 \times 515$$

全光線透過率：フィルムから30 mm×30 mmのサイズで試験片を切り出した。温度23℃、湿度50%において、日本電色工業製濁度計300Aを用いて測定した。

(表 1)

試料	厚み (mm)	全光線透過率 (%)	複屈折 (515nm) (nm)
実施例 1	0.5	94	<1 nm
実施例 2	2.0	93	10
実施例 3	0.4	—	2
比較例 1	0.1	—	12
比較例 2	3.0	90	—

表 1 から明らかなように、本発明のプラスチックフィルム液晶表示基板用材料はポリカーボネートフィルムと比較して、低複屈折を持ち、高全光線透過率である優れた性能を有する。

従って、本発明の組成物からなる材料を用いることによって表示品位が高い液晶表示装置が作製出来る。

(実施例 10)

実施例 1 と同じ組成物を、約 1 torr の減圧下で 1 時間脱泡した後、結晶化 PET フィルムを離型フィルムとして用い、0.3 mm 厚のシリコンゴムをスペーサーとして用いて 150℃ の温度で 1 時間 3 kg/cm² の圧力でプレス成形した。得られた材料は実施例 1 で得た材料と同様の性状を有していた。

(実施例 11)

実施例 1 と同じ組成物を、約 1 torr の減圧下で 1 時間脱泡した後、PET フィルムを離型フィルムとして用い、パーコーターを用いてキャストした。100℃ で 30 分、引き続き 120℃ で 15 時間加熱硬化させた。膜厚 180 μm の目視均一透明なフィルムが得られた。

(実施例 12)

1. 2-ポリブタジエン (日本曹達社製 B-1000) 6.23 g と、合成例

2で製造したBPA-AE変性体（合成例2で示したようにBPA-AE変性体は本発明の（C）成分としての白金ビニルシロキサン錯体含有している）14.48gとを混合して本発明の組成物とした。このものを、隙間を $170\mu\text{m}$ に設定したバーコーターを用いてPETフィルム上に流延し、オープン中で 100°C で30分、次いで 120°C で15時間加熱し、厚み $112\mu\text{m}$ の透明フィルムを得た。

このフィルムに透明導電層として、酸化インジウムスズ（ITO）膜をスパッタリング法により以下のように形成させた。スパッタ装置としてShimadzu Sputtering System HSM-421を用い、ターゲットには酸化インジウム90重量%と酸化スズ10重量%からなる酸化インジウムスズを用いた。上記透明性フィルムをスパッタ装置にセットした後、室温下、 $2.1 \times 10^{-6}\text{Torr}$ の圧力まで排気し、次いで、アルゴンを導入してスパッタリングを行った結果、膜厚 100nm の透明導電膜が形成され、この表面抵抗値は $19\Omega/\square$ であった。

また、上記透明性フィルムをスパッタ装置にセットした後、 250°C の温度下、 $3.6 \times 10^{-6}\text{Torr}$ の圧力まで排気し、次いで、アルゴンを導入してスパッタリングを行った結果、膜厚 100nm の透明導電膜が形成され、この表面抵抗値は $69\Omega/\square$ であった。

（実施例13）

本発明の液晶表示装置は、例えば以下のようなものである。

図1は、本発明のプラスチックフィルム液晶表示装置基板用材料を用いて作製出来るプラスチックフィルム液晶表示装置1の構成を示す断面図である。

図1を参照して、液晶表示装置1は、一対の透光性を有する透明基板2、3を有しており、各透明基板2、3の外側の表面に、液晶層内へ酸素や水蒸気などのガスが進入することを防ぐガスバリア層4、5が形成されている。このガスバリア層4、5は、使用環境に応じ、より耐通気性が要求される場合に適宜形成されるものであり、ポリビニルアルコールなどによって形成される。

透明基板2、3の対向する側の表面には、 SiO_2 を $150 \sim 1000\text{\AA}$ の膜厚に蒸着してアンダーコート層6、7が形成され、さらにこの上に、ITO（イ

ンジウム酸化錫)を膜厚約1500Åにスパッタ蒸着して透明導電膜8、9が形成されている。さらにこの上にトップコート層10、11およびポリイミドを約500Åになるようにスピコートまたは印刷した配向膜12、13が形成されている。

透明基板2、3間のスペースに、液晶材料14を注入し、シール部材15で封止し、さらに外方側表面に偏光板16、17を積層して液晶表示装置1が構成される。

本発明のプラスチックフィルム液晶表示装置基板用材料はリターデーションが微少であるため液晶表示装置の表示品位が向上する。

産業上の利用可能性

高い耐熱性を有し、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学的透明性が高く、さらに強靱性を有する硬化性組成物を提供することができる。

その硬化性組成物を用いて、光学的透明性が高く、強靱性を有する光学材料、その製造方法、およびそれを用いた液晶表示装置を提供することができる。

光学特性に優れた透明導電性フィルムを提供することができる。

請求の範囲

1. (A) 成分として、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物、
(B) 成分として、1分子中に少なくとも2個のS i H基を有する化合物、および
(C) 成分として、ヒドロシリル化触媒、
を含有する硬化性組成物。
2. 上記(A)成分に含まれる炭素-炭素二重結合の少なくとも一個が、ビニル基又はアリル基である請求項1に記載の硬化性組成物。
3. 上記(A)成分が、1,2-ポリブタジエン、水添ビスフェノールAジアリルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンまたは1,2,4-トリビニルシクロヘキサンである請求項1に記載の硬化性組成物。
4. 上記(A)成分が、水添ビスフェノールAジアリルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンまたは1,2,4-トリビニルシクロヘキサンである請求項1に記載の硬化性組成物。
5. 請求項1に記載の硬化性組成物が、光学材料に用いられる光学材料用組成物。
6. 上記光学材料が液晶用フィルムである請求項5に記載の光学材料用組成物。
7. 上記光学材料が液晶用プラスチックセルである請求項5に記載の光学材料用組成物。
8. 請求項5に記載の光学材料用組成物を混合し、上記(A)成分に含まれる

炭素－炭素二重結合と、上記（Ｂ）成分に含まれるＳｉＨ基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる光学材料。

９． 請求項５に記載の光学材料用組成物を混合する工程、および

上記（Ａ）成分に含まれる炭素－炭素二重結合と、上記（Ｂ）成分に含まれるＳｉＨ基の一部または全部を反応させる工程、を包含する光学材料の製造方法。

１０． 請求項８に記載の光学材料を用いた液晶表示装置。

１１． 請求項１に記載の硬化性組成物を硬化することによって得られた硬化物からなる透明性フィルムと、該透明性フィルムの少なくとも一つの表面に設けられた透明導電層と、を有する透明導電性フィルム。

１２． 請求項１１に記載の透明導電性フィルムを、成型型によって作製することを包含する透明導電性フィルムの製造方法。

１３． 上記成型型が、表面が研磨されたガラス製である請求項１２に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

１４． 上記成型型が、硬質ステンレス製研磨板である請求項１２に記載の透明導電性フィルムの製造方法。

１５． 請求項１１に記載の透明導電性フィルムを、溶液流延法によって作製することを包含する透明導電性フィルムの製造方法。

１６． 一對のプラスチックフィルム基板間に液晶層を介在したプラスチックフィルム液晶表示装置において、

上記基板の一方又は両方が、請求項１に記載の硬化性組成物を硬化することによって得られるプラスチックフィルム液晶表示装置。

17. 上記液晶層がスーパーツイステッドネマティック型である請求項16に記載のプラスチックフィルム液晶表示装置。

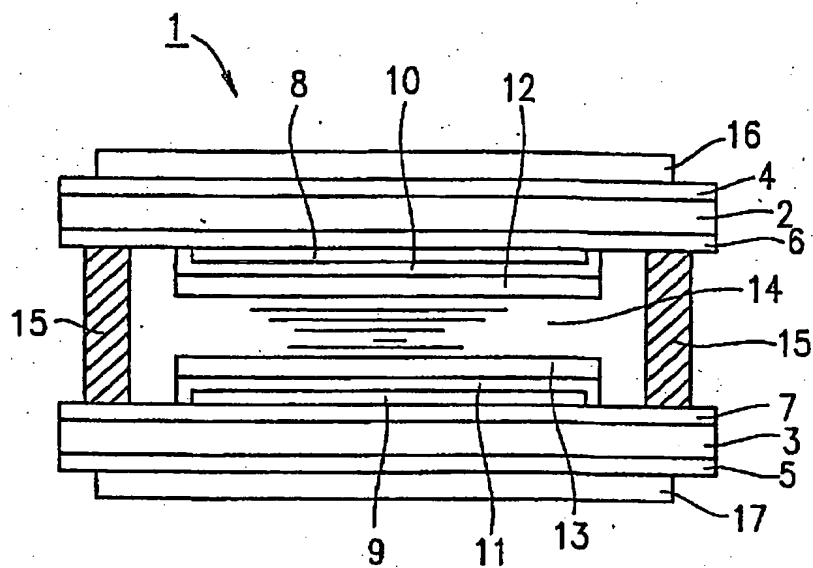
18. 請求項16に記載の液晶表示装置に使用する上記基板を成形型によって作製するプラスチックフィルム液晶表示装置の製造方法。

19. 上記成形型が研磨ガラス製である請求項18記載のプラスチックフィルム液晶表示装置の製造方法。

20. 上記成形型が硬質ステンレス製研磨板である請求項18記載のプラスチックフィルム液晶表示装置の製造方法。

21. 上記液晶表示装置に使用されるプラスチックフィルム基板を、流延法によって作製する工程を包含する請求項18に記載のプラスチックフィルム液晶表示装置の製造方法。

1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L 83/05, G02B 1/04, G02B 5/30,
G02F 1/1343, G02B 1/10,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L 1/00-101/16, G02B 1/00- 1/12,
C08G 77/00- 77/62, G02B 5/00- 5/32,
G02F 1/13- 1/137,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-3270 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims 1 to 8; Par. No. [0052] (Family: none)	1-3, 5-6, 8-10 4, 7, 11-21
X A	JP 2000-63672 A (Wacker Chemie GMBH), 29 February, 2000 (29.02.00), Claim 1; Par. No. [0011] & EP 982370 A1 & US 6187890 B1	1-4 5-21
X A	JP 62-207333 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.), 11 September, 1987 (11.09.87), example 3 & FR 2595364 A	1-4 5-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2001 (19.07.01)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2001 (31.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/03429

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 83/05, G02B 1/04, G02B 5/30,
G02F 1/1343, G02B 1/10,

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 1/00-101/16, G02B 1/00- 1/12,
C08G 77/00- 77/62, G02B 5/00- 5/32,
G02F 1/13- 1/137,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-3270 A (鐘淵化学工業株式会社) 6.1月.1998 (06.01.98) 請求項1-8, 段落[0052] (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 8-10 4, 7, 11-21
X A	JP 2000-63672 A (ワッカーケミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 29.2月.2000 (29.02.00) 請求項1, 段落[0011] &EP 982370 A1 &US 6187890 B1	1-4 5-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰



4 J 9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 62-207333 A (日本石油化学株式会社) 11.9月.1987(11.09.87)実施例3 &FR 2595364 A	1-4 5-21